

JP00/05906

31.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 20 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 1日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第247332号

出 願 人

Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

7/2

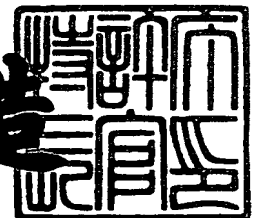
10/069940

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3080811

【書類名】 特許願

【整理番号】 163719

【提出日】 平成11年 9月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 27/12

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 樋口 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 中島 昭浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 植田 豊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 小松 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含フッ素弾性状共重合体、加硫剤および加硫促進剤を含んでなる含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法であって、

該方法は、含フッ素弾性状共重合体の水性分散液から該共重合体を凝析して得られた共重合体の凝集物を混練しながら乾燥する工程を有し、

凝集物に、加硫剤と加硫促進剤との相溶物を添加する含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法。

【請求項 2】 加硫剤がポリヒドロキシ化合物またはその塩であり、加硫促進剤がオニウム化合物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 相溶物が、固溶体または溶融物である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】 溶融状態の相溶物が、溶融状態の含フッ素弾性状共重合体の凝集物と混練される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】 凝集物を混練しながら乾燥する工程を、押出機において行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】 凝集物の乾燥工程の途中において、凝集物に、加硫剤と加硫促進剤との溶融物または固溶体を添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】 方法が、混練しながら乾燥する工程の後に、混練工程をも有しており、加硫剤と加硫促進剤との溶融物または固溶体を乾燥工程終了後であり、混練工程前に添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】 乾燥工程および混練工程を 2 つの押出機で行い、乾燥工程を分担する第 1 の押出機、および混練工程を分担する第 2 の押出機を用いる請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 混練しながら乾燥する工程の前に、凝集物に、加硫剤と加硫促進剤との固溶体を添加する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】 加硫促進剤がオニウム化合物であり、オニウム化合物が、第四級アンモニウム塩及び第四級ホスホニウム塩からなる群より選ばれた少なく

とも1種の第四級塩である請求項1に記載の方法。

【請求項11】 第四級アンモニウム塩が8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリドであり、ポリヒドロキシ化合物が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパンである請求項10に記載の方法。

【請求項12】 第四級ホスホニウム塩がベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドであり、ポリヒドロキシ化合物が2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパンである請求項10に記載の方法。

【請求項13】 相溶物が、第四級アンモニウム塩とポリヒドロキシ化合物との相溶物、第四級アンモニウム塩とポリヒドロキシ化合物の塩との相溶物、第四級ホスホニウム塩とポリヒドロキシ化合物との相溶物、および第四級ホスホニウム塩とポリヒドロキシ化合物の塩との相溶物からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1に記載の方法。

【請求項14】 加硫剤と加硫促進剤とが所定の割合で配合されるように、相溶物を添加する際に加硫剤をも添加する請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素弾性状共重合体（以下、単に「フッ素ゴム」ともいう。）を含んでなる含フッ素弾性状共重合体組成物の製法に関し、さらに詳しくは、ポリヒドロキシ化合物またはその塩を加硫成分として含有する含フッ素弾性状共重合体組成物の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体とから得られるフッ素ゴムは、優れた耐熱性、耐薬品性、耐油性を示し、さまざまな産業で使われている。過酷な条件での上記性質を満足するには、加硫による重合体の硬化が必要である。

フッ素ゴムは、水溶性開始剤および油溶性開始剤の一方または両方を用いてモ

ノマーを共重合することにより製造される。例えば、特公昭56-29895号公報や特公昭56-34009号公報（米国特許第4,141,874号）には、重合の第1段階において水溶性開始剤を用い、第2段階において油溶性開始剤を使用する2段階重合によりフッ素ゴムを製造する方法が開示されている。この場合、油溶性開始剤を用いる第2段階の重合では、媒体に乳化剤を添加して油溶性開始剤を均一に分散させている。

【0003】

得られたフッ素ゴムは、加硫剤（例えば、ポリヒドロキシ化合物）および加硫促進剤（例えば、第四級アンモニウム塩）と混合され、加硫用組成物とされる。

フッ素ゴムに加硫剤および加硫促進剤を混合する方法には、大別して、フッ素ゴムの水性分散液に加硫剤および加硫促進剤を加えて凝析する方法と、フッ素ゴムを水性分散液から凝析により取り出し、乾燥したのち、加硫剤および加硫促進剤と共に混練する方法とがある。

【0004】

特公昭56-34009号公報（米国特許第4,141,874号）には、フッ素ゴムに、受酸剤、ポリヒドロキシ芳香族化合物および特定の第四級アンモニウム化合物を配合して混練したフッ素ゴム組成物が開示されている。

ところが、混練は、作業性が悪く、またフッ素ゴムに加硫剤および加硫促進剤とを均一に混合することは困難である。さらに、粘度の高いフッ素ゴムを混練するには大きなエネルギーが必要である。また、第四級アンモニウム化合物は潮解性であるため、大気中の水分を吸収するので、取り扱い性が悪い。

【0005】

一方、フッ素ゴムの水性乳濁体または水性分散液に、加硫促進剤として第四級アンモニウム化合物および／または第四級ホスホニウム化合物を添加して、凝析することにより、フッ素ゴム加硫用組成物を得る方法が、特開昭56-147840号公報に開示されている。この方法によれば、フッ素ゴムと加硫剤および加硫促進剤とを均一に混合することができ、混練よりも効率がよい。

【0006】

しかしながら、上述のように第四級アンモニウム化合物は潮解性であるため、

水性分散液からフッ素ゴムと共に凝析する際に、水性媒体に取り込まれる傾向があり、所定量の第四級アンモニウム化合物をフッ素ゴムに配合しようとする、所定量以上の第四級アンモニウム化合物を水性分散液に添加する必要がある上、フッ素ゴムに取り込まれる量は不安定である。

【0007】

油溶性開始剤を用いて得たフッ素ゴム水性分散液、およびフッ素ゴム水性乳濁体はいずれも乳化剤を含んでいる。ところが、第四級アンモニウム化合物の作用は、乳化剤により阻害されることが分かっている。

上記2段階重合により製造したフッ素ゴムに、混練によりポリヒドロキシ芳香族化合物と第四級ホスホニウム塩とを配合することがWO 96 / 1 7 8 7 6 (PCT / JP 9 5 / 2 4 8 5) に記載されている。しかし、第四級ホスホニウム塩の作用も、乳化剤により阻害されることが知られている。

特公昭 5 7 - 1 4 7 7 5 号公報には、第四級アンモニウム化合物の潮解性の影響を避けるために、第四級アンモニウム化合物とポリヒドロキシ芳香族化合物との固溶体を用いて、フッ素ゴムと混練することが開示されている。しかし、この方法においては、固溶体の分散不良が生じて、その結果、成形品の加硫物性が安定しない。

【0008】

特開昭 5 0 - 2 2 0 4 8 号公報には、含水率が約 1 5 ~ 3 5 重量%で含フッ素弾性状共重合体ラテックスの凝固生成物である湿った含フッ素弾性状共重合体塊状物を混合区域に連続的に供給し、加硫剤および加硫促進剤を微粉末で供給し、含フッ素弾性状共重合体塊状物の粒子径を維持しつつ混合することからなる含フッ素弾性状共重合体組成物の製法が開示されている。この混合操作については、加硫剤および加硫促進剤を微粉末で水性分散液の形で混合区域に供給すること、含フッ素弾性状共重合体と混合物中に存在する硬化成分または他の添加物との間の有害な反応がおこらないように充分に温度は低く保つべきであると記載されている。しかし、硬化成分の第 4 級ホスホニウム塩は水溶性であり、容易に溶解するものであるため、押出機等の装置で処理すると分離した水とともにロスされてしまう。また、含フッ素弾性状共重合体塊状物の粒子径を維持しつつ混合するの

で、組成物の均一性も限界がある。さらに、微粉末固体材料の連続的な定量供給は困難なため、所定量配合することができず、成形品の加硫物性が安定しない。

【0009】

一般的に含フッ素弾性状共重合体組成物は、ニーダー等の装置を用いてフッ素ゴムと加硫剤、加硫促進剤等を混練りすることにより作られる。しかし、ニーダーでの混練りは大きなエネルギーを要する他に、ニーダーへの原料の仕込み等作業者にきつい仕事の問題である。また、加硫剤、加硫促進剤は通常粉体であり、ニーダーへ仕込む際の作業員への危害も問題視されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の1つの目的は、フッ素ゴムの加硫用の組成物を効率よく製造する方法を提供することである。

本発明の他の目的は、加硫剤および加硫促進剤が均一にフッ素ゴム中に分散され、加硫物性が安定したフッ素ゴム組成物を得ることができる方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、含フッ素弾性状共重合体、加硫剤および加硫促進剤を含んでなる含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法であって、

該方法は、含フッ素弾性状共重合体の水性分散液から該共重合体を凝析して得られた共重合体の凝集物を混練しながら乾燥する工程を有し、

凝集物に、加硫剤と加硫促進剤との相溶物を添加する含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法を提供する。

【0012】

フッ素ゴムは、ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体との弾性状共重合体である。他の含フッ素単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピル

ビニルエーテル)などが挙げられる。

【0013】

フッ素ゴムの水性分散液は、従来技術において知られている重合方法のいずれによって得られたものでもよい。本発明の方法は、重合の第1段階において水溶性開始剤を用い、第2段階において油溶性開始剤を使用する2段階重合により得られた水性分散液中に乳化剤を含んでよい前記2段階重合により得られる水性分散液に適用できる。

【0014】

加硫剤の例は、ポリヒドロキシ化合物である。加硫剤として用いるポリヒドロキシ化合物は、好ましくはポリヒドロキシ芳香族化合物である。ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、フッ素ゴムの加硫剤として公知の化合物がいずれも用いられる。好ましい例は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノール-AF)、レゾルシン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノール-B)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノール-A、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノール-Aなどが挙げられる。これらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩も用いることができる。

【0015】

加硫促進剤の例はオニウム化合物である。オニウム化合物としては、アンモニウム化合物、ホスホニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物等があるが、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩が好ましい。

第四級アンモニウム塩または第四級ホスホニウム塩としては、フッ素ゴムの加

硫促進剤として知られているものがいずれも使用できる。好ましい例を挙げれば、以下の通りである。

【0016】

第四級アンモニウム塩：

8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム-メチルスフェート、8-エチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロミド、8-ドデシル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-エイコシル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ペンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ペンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-フェネチル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロリドなど。

【0017】

第四級ホスホニウム塩：

テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリドなど。

【0018】

本願発明においては、オニウム化合物とポリヒドロキシ化合物またはその塩との相溶物を使用する。相溶物は、固溶体または溶融物である。

固溶体は、常套の方法で調製できる。例えば、本発明において用いる固溶体は

、オニウム化合物とポリヒドロキシ化合物またはその塩とから得られるが、それぞれの成分を常法により均一状態にすればよく、たとえばその一例として両成分を混合して加熱しその両成分が液化して均一に混合するまで溶融するか、または攪拌下に両成分を加熱溶融して均一に混合し、ついでこれを冷却することにより容易に得られる。

溶融物は、オニウム化合物とポリヒドロキシ化合物またはその塩、あるいはこれらの固溶体を、その融点以上に加熱して溶融状態にしたものである。

【0019】

相溶物を構成する前記両成分の配合量は、ポリヒドロキシ化合物またはその塩 100 重量部に対してオニウム化合物を 5～400 重量部、とりわけ 10～100 重量部となるように調節するのが好ましい。

【0020】

なお、前記相溶物を構成する両成分の割合は、初めから適切な配合割合としておくとよいが、予め一定の割合で配合したものを作っておき、この相溶物を使用する際にポリヒドロキシ化合物またはその塩を追加して両成分の配合割合を調整することもできる。こうすることによって、一種類の相溶物のみによって、種々のオニウム化合物／ポリヒドロキシ化合物の重量比に対応することができる。

【0021】

相溶物としては 2 種以上の相溶物を組み合わせて使用してもよく、たとえば、第四級アンモニウム塩とポリヒドロキシ化合物との相溶物と、第四級ホスホニウム塩とポリヒドロキシ化合物との相溶物とを併用することができる。

固溶体は、共重合体の凝集物に均一に混合させるため、粉末として用いてよい。たとえば、その平均粒径は好ましくは 10～2000 μm 、より好ましくは 10～1000 μm 、例えば 20～300 μm 、特に 20～50 μm である。

加硫用組成物中の相溶物の含有量は、含フッ素弾性状共重合体 100 重量部当たり、通常 0.1～10 重量部、好ましくは 1～5 重量部である。

【0022】

本発明の方法では、水性分散液から共重合体を凝析させ、凝析した共重合体を常套の方法により水性媒体から取り出す。

凝析は、常套の方法で行えばよい。例えば、共重合体の水性分散液に、適当な無機または有機酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ギ酸、酢酸、蔞酸など）を添加する。無機または有機凝析剤、例えば硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、カリミョウバン、ポリアルキルアミンまたはその塩などを使用することもできる。酸と凝析剤を併用してもよい。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、共重合体凝集物の乾燥工程前、乾燥工程中または乾燥工程後に、相溶物を凝集物に添加する。次いで、共重合体と相溶物とを十分に混練りして、共重合体および相溶物からなるフッ素ゴム組成物を得る。共重合体と相溶物との混練り工程においては、水を除去できることがある。凝集物を混練しながら乾燥する工程は、押出機において行える。相溶物の添加は、溶融物である場合に定量ポンプによって、あるいは固溶体である場合に定量フィーダーによって行える。

共重合体凝集物に相溶物を添加する態様としては次の 3 つの態様がある。

【 0 0 2 4 】

第 1 の態様において、凝集物の乾燥工程前に、相溶物を凝集物に添加する。共重合体の凝集物の乾燥工程前に、水性分散液から取り出した凝集物に相溶物を連続的に供給し、混練しつつ乾燥する。相溶物は、固溶体、特に粉末の固溶体であることが好ましい。凝析上がりの湿潤した共重合体に相溶物を乾燥工程直前に添加し、共重合体および相溶物を溶融混練しながら、乾燥することができる。共重合体の凝集物を乾燥工程のために連続的に押出機に供給する際に、相溶物（溶融物または固溶体）を連続的に押出機に供給することができる。固溶体の粉末は、押出機のホッパーから供給することができる。押出機において十分な混練および乾燥が行われる場合には、押出機の次のフィーダーは採用しなくてもよい。

【 0 0 2 5 】

第 2 の態様において、凝集物の乾燥工程の途中において、相溶物を凝集物に添加する。溶融状態の共重合体に、溶融状態の相溶物を添加することが好ましい。乾燥工程の途中にある共重合体を押出機（例えば、二軸押出機）で溶融混練しながら溶融状態の相溶物を添加できる。凝集物の揮発分（例えば、水、乳化剤、オ

リゴマー)が少ない状態で(即ち、乾燥工程の完了に近い状態で)相溶物を添加することが好ましい。揮発分(特に、含水量)が、例えば0.01重量%以上で15重量%未満、特に0.05~0.5重量%である凝集物に相溶物を添加してよい。揮発分の量とは、凝集物全体に対する揮発分の重量割合を意味する。共重合体凝集物を乾燥工程に連続的に供給し、その乾燥工程の中途において、相溶物を溶融状態で連続的に供給し、混練しつつ乾燥を継続してよい。1台の押出機が、凝集物の脱水と乾燥を行う乾燥ゾーンと、脱水乾燥した凝集物と相溶物を混練する混練ゾーンを有してよい。「脱水」とは、一般に、スクリュウ間で凝集物から水が絞り出されることを意味する。押出機における共重合体と相溶物の重量比が一定になるように、押出機に、相溶物を供給する定量ポンプ(例えば、プランジャーポンプ)を設けてもよい。押出機において十分な混練および乾燥が行われる場合には、押出機の次のニーダーは採用しなくてもよい。

【0026】

第3の態様において、凝集物の乾燥が終了した後に、相溶物を凝集物に添加する。本発明の方法は、混練しながら乾燥する工程の後に、混練工程をも有しており、溶融物または固溶体を乾燥工程終了後であり、混練工程前に添加してよい。乾燥工程および混練工程を2つの押出機で行い、乾燥工程を分担する第1の押出機、および混練工程を分担する第2の押出機を用いることができる。第2の押出機は、例えば、表面更新型混練機であってよい。第1押出機と第2押出機との間にギヤポンプを設置すると、より均一な共重合体組成物が得られる。

【0027】

なお、本発明において使用する含フッ素弾性状共重合体の水性分散液は、その製法に由来して、特に油溶性開始剤を使用した場合に、乳化剤を含んでいる。乳化剤は第四級アンモニウム化合物の作用を阻害する恐れがあるので、共重合体の凝析前に、酸を添加して、乳化剤の乳化作用を低下させておくことができる。

【0028】

酸は、水性分散液のpHが2以下になるような量で添加するのが好ましい。

酸は、無機酸または有機酸のいずれであってもよく、前者の例としては塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸などが、また後者の例としてはギ酸、酢酸およびシュウ

酸などのカルボン酸が挙げられる。

【0029】

開始剤として用いる化合物の種類に由来して、水性分散液が酸性を呈することがある。この場合、共重合体の凝析前に、水性分散液に塩基を添加して、中和しておくことができる。

【0030】

塩基は、水性分散液のpHが7~9になるような量で添加するのが好ましい。

塩基としては、アミン、アンモニア、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物等が使用できるが、 NH_4OH 、 Na_2CO_3 が好ましい。

【0031】

また、水性分散液には、予めフッ素ゴム組成物に通常添加される添加剤を加えておいてもよい。水性分散液に加えておいてよい添加剤としては、カーボンブラック、クレー、珪藻土、タルクなどの充填剤や補強剤が例示できる。必要に応じて、可塑剤や着色剤を添加することもできる。

【0032】

【実施例】

実施例1

平均粒径が5mm以下の含フッ素弾性状共重合体（フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのモル比78/22の共重合体）（ムーニー粘度： ML_{1+10} （100℃）=56）の湿潤凝集体（共重合体と同重量の水を含む。）を定量フィーダーを介して二軸押出機へ供給した。湿潤凝集体の供給速度は、約50kg/hrであった。二軸押出機に供給された凝集体は二軸スクリーにより脱水乾燥ゾーンへと送られ、多量の水分が分離排出された。多量の水分を脱水された凝集体はさらに二本のスクリーにより混練りされ、スクリー軸から与えられるエネルギーによる温度上昇とバレルに取り付けられたヒーターから与えられる熱量による温度上昇とで溶融状態となった。

【0033】

溶融状態となった含フッ素弾性状共重合体は二本のスクリーにより混練りされ、表面更新を繰り返しながらその中に含まれる揮発成分（例えば、水、乳化剤

、オリゴマー)は真空ベント口から吸引排除された。脱水乾燥ゾーンにおける共重合体の滞留時間は、5分間であった。

【0034】

脱水乾燥ゾーンの後、低揮発成分が排除された含フッ素弾性状共重合体(温度:18.5℃、含水率0.1%)は混練ゾーンへと送られた。混練ゾーンの直前に、150℃で温調されたビスフェノールAF(BIS-AF)とDBU-B(8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド)との溶融体(BIS-AFとDBU-Bの重量比2/0.35)を定量ポンプにて連続的に仕込んだ。含フッ素弾性状共重合体と溶融体は一定比率(共重合体/溶融体の重量比=100/2.35)で混練した。溶融体添加後の混練時間(即ち、混練ゾーンにおける共重合体の滞留時間)は、1分間であった。ダイスから吐出されたものは均一な含フッ素弾性状共重合体組成物であった。

【0035】

この含フッ素弾性状共重合体組成物に、表1に示す配合量(重量部)で、他の添加剤を順次加えてロールにて室温で混練りし、一夜放置して熟成させた。

その後再練りを行い、金型に入れ、温度170℃で、50kg/cm²の加圧下に10分間1次加硫を行い、シートおよびP24 Oリングを成形した。ついで成形品を金型から取り出し、温度230℃の炉内で24時間2次加硫を行った。

【0036】

このようにして得た加硫フッ素ゴムのシートについて、100%引張応力、引張強さ、伸び及び硬さを測定し、一方、P24 Oリングについて圧縮永久ひずみを測定した。なお、これらの測定は、JIS K6301に準じた方法により行った。結果を表1に示す。

また、分散性は、生ゴムの状態(温度100℃×5分、または120℃×5分)で厚さ0.1mmのフィルムに成形し、40倍の拡大鏡により加硫成分(固溶体、ビスフェノールAFおよび/またはDBU-B)の分散状態を観察する。全体が均一に見える場合、「良好」とし、まだらに見える場合、「不良」とする。結果を表1に示す。

ロール加工性は、混練用の前後のロールに別れることなく配合物をスムーズに混練できる時は「良好」とし、できない時は「不良」とする。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

成分	含フッ素弾性状共重合体組成物	102.35
	MTカーボンブラック	20
	酸化マグネシウム	3
	水酸化カルシウム	6
加硫成分の分散性		良好
ロール加工性		良好
加硫	プレス加硫	170℃×10分
	オープン加硫	230℃×24時間
常態物性	100%引張応力[kg/cm ²]	56
	引張強さ[kg/cm ²]	176
	伸び[%]	218
	硬さ	71.2
	圧縮永久歪み[%] (200℃×70時間)	16.6

一定時間ごとに共重合体組成物のサンプルを採取したが、共重合体組成物サンプル間の物性のバラツキはほとんどみられなかった。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、加硫剤および加硫促進剤を所定量で含フッ素弾性状共重合体に、低エネルギーで容易かつ均一に配合できる。その結果として、加硫剤の配合量が少なくてもよく、成形品の加硫物性が向上し、かつ安定する。さらに、水分の多い含フッ素弾性状共重合体を処理しても加硫剤および加硫促進剤のロスを少な

特平 11-247332

くすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加硫剤および加硫促進剤が均一にフッ素ゴム中に分散され、加硫物性が安定したフッ素ゴム組成物を得ることができる方法を提供する。

【解決手段】 含フッ素弾性状共重合体、加硫剤および加硫促進剤を含んでなる含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法であって、該方法は、含フッ素弾性状共重合体の水性分散液から該共重合体を凝析して得られた共重合体の凝集物を混練しながら乾燥する工程を有し、凝集物に、加硫剤と加硫促進剤との相溶物を添加する含フッ素弾性状共重合体組成物の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名 ダイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)